

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-320416

(43) 公開日 平成4年(1992)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/50	N J A	8416-4 J		
18/58	N E K	7602-4 J		
59/40	N H X	8416-4 J		
	N J V	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平3-70615	(71) 出願人	590001706 ダブリュー・アール・グレース・アンド・ カンパニー・コーン W R GRACE & CO-CONN アメリカ合衆国ニューヨーク州10036- 7794, ニューヨーク, アベニュー・オブ・ ジ・アメリカス 1114
(22) 出願日	平成3年(1991)3月11日	(72) 発明者	室井 宗一 静岡県沼津市東原651-50
		(72) 発明者	蔡 錫全 神奈川県厚木市恩名1196-5
		(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外4名)

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤マスターバッチ

(57) 【要約】

【目的】 硬化剤マスターバッチとしての貯蔵安定性及びエポキシ樹脂への配合性に優れ、エポキシ樹脂に配合しては、硬化速度が速くかつ貯蔵安定性に優れた1成分系硬化組成物を与える低粘度のエポキシ樹脂用硬化剤マスターバッチを得る。

【構成】 本発明の硬化剤マスターバッチは、アミン化合物とエポキシ化合物から合成される直径が1  $\mu$ mを超える比較的大きなサイズの球状付加体粒子を液状エポキシ樹脂中に分散してから、付加体100重量部に対して2~20重量部の多官能性イソシアネート化合物で処理することによって得られるものである。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミン化合物とエポキシ化合物から合成される直径が1  $\mu\text{m}$ を超える球状付加体粒子を液状エポキシ樹脂中に分散してから、付加体100重量部に対して2から20重量部の多官能性イソシアネート化合物で処理して得られるエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチ。

【請求項2】 アミン化合物とエポキシ化合物から合成された直径が1  $\mu\text{m}$ を超え30  $\mu\text{m}$ 以下の範囲の球状付加体を用いて得られる請求項1記載のエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチ。

【請求項3】 直径が1  $\mu\text{m}$ を超え30  $\mu\text{m}$ 以下の範囲の球状アミン化合物／エポキシ化合物付加体を液状エポキシ樹脂に分散させ、付加体100重量部に対して2から20重量部の多官能性イソシアネート化合物を添加して加熱処理する請求項1記載のエポキシ樹脂用硬化剤マスターバッチの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチに関するものである。さらに詳しくは硬化剤マスターバッチとしての貯蔵安定性およびエポキシ樹脂への配合性に優れていることは勿論のこと、エポキシ樹脂に配合しては、硬化速度が速くかつ貯蔵安定性に優れた低粘性の1成分系硬化組成物を与えるエポキシ樹脂用の硬化剤マスターバッチに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂硬化体は接着性、機械的性質、熱的性質、耐薬品性および電気的性質に優れていることから、塗料、接着剤、電気・電子用絶縁材料として、幅広く工業的に利用されている。これらの用途に用いられるエポキシ樹脂配合物は、大きく1成分系と2成分系に分けられる。

【0003】 2成分系はエポキシ樹脂配合物と硬化剤またはその配合物からなり、それらは別々に保管されて、必要に応じて両者を計量、混合して使用に供されるが、計量ミス避けて常に均質な硬化組成物とすることは実用上困難なことが多い。エポキシ樹脂と硬化剤との反応は混合と同時に始まる、エポキシ樹脂硬化組成物の一般的な形態は液状であるが、この形態の硬化組成物についていえば、系の粘度は混合後次第に上昇し、ゲル化を経て硬化にいたる。ゲル化して使用に供し得なくなるまでの時間は可使用時間と呼ばれる。可使用時間はエポキシ樹脂と硬化剤の化学構造と配合によって定まる。一般的に硬化速度の速い系ほど可使用時間は短くなる。硬化速度に主眼をおけば室温あるいは低温硬化配合も可能となるが、必然的に可使用時間が短くなり、少量を頻繁に配合する必要が生ずるなど作業効率の大幅の低下が免れ難い。

【0004】 これに対して1成分系は予めエポキシ樹脂と硬化剤が配合されているために、2成分系に付随する

問題点はすべて解消される。このような目的に供される硬化剤は潜在性硬化剤と呼ばれる。もっとも単純な1成分系は、高温硬化型の硬化剤、例えばジシアンジアミド、フェノールノボラック、アジピン酸ジヒドリアジド、ジアリルメラミン、ジアミノマレオニトリル、BF<sub>3</sub>・アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物などの配合で得られる。これらの高温硬化型硬化剤は硬化速度が遅く、室温における反応が遅々として進まないために、見掛け上ある程度の期間室温またはそれ以下の温度での安定な貯蔵が可能で、高温加熱で硬化する1成分配合を可能とする。これが室温ではエポキシ樹脂に溶解しない高温硬化型硬化剤で、粒子として分散されていると、貯蔵安定性は格段に改良される。これは明らかにエポキシ樹脂との接触面積が極端に小さくなるためである。このような分散型硬化剤もまた一種の潜在性硬化剤といえる。

【0005】 ただしこのような潜在性硬化剤では十分な貯蔵安定性をもつエポキシ樹脂硬化組成物の調製は不可能である。十分に長い貯蔵安定性をもつ本格的な1成分系エポキシ樹脂硬化組成物は、そのままの状態では本質的にエポキシ樹脂とは反応しないが、刺激により活性化する本格的な潜在性硬化剤の配合を必要とする。熱分解により活性化されるアミンイミド化合物、水分との接触により活性化されるケチミン化合物、光照射により活性化される芳香族ジアゾニウム塩化合物、ジアリルヨードニウム塩化合物、トリアリルスルホニウム塩またはセレンニウム塩化合物、機械的圧力または熱で破壊される材料でマイクロカプセル化された硬化剤などが挙げられる。

【0006】 なかでももっとも実用化がすすんでいるのが、アミン化合物／エポキシ化合物付加体固形粒子を多官能性イソシアネート化合物で処理してその潜在硬化性を大幅に改良した硬化剤であり、特開昭64-70523および特開平1-113480で技術の詳細が開示されている。この場合、多官能性イソシアネートは付加体粒子と反応してその表面にカプセル膜を形成することが推定されている。どうしてもコスト的に高くなるこの種の潜在性硬化剤においては、等当量比添加にこだわることなく、少量の添加でも硬化が可能なイオン重合型硬化剤が有利となる。性能面からは、金属腐食のおそれのないアニオン重合型硬化剤（3級アミン付加体）が好まれる。アミン化合物／エポキシ化合物付加体は、溶媒中でアミン化合物とエポキシ樹脂を反応させた後、系から溶媒を除去して一先ず塊状として得られる。次いで粉碎し、さらに分級して目的とするサイズの硬化剤粒子が取り出される。次いでアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子は液状エポキシ樹脂に分散され、加熱状態で多官能性ポリイソシアネート化合物を添加して、反応させることで目的とする潜在性硬化剤のマスターバッチが製造される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上述した従来の製造方法において、アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子として用いられるのは破砕状の形状をもつ粒子である。このために粘度に対する寄与が大きく、取り扱う粘度で硬化剤マスターバッチを製造すると、その有効含有率は比較的強く調節せざるを得ない。したがってこの硬化剤マスターバッチを配合してエポキシ樹脂硬化組成物を調製する場合、硬化対象としてのエポキシ樹脂が硬化剤マスターバッチ分散媒としてのエポキシ樹脂と同じである場合には問題はないが、種類を異にする場合には分散媒エポキシ樹脂による硬化対象エポキシ樹脂の稀釈が問題となる。一方エポキシ樹脂硬化組成物においても硬化剤粒子の破砕形状はその粘度を著しく高めるので、配合設計の自由度を低下させるので好ましくない。例えば、エポキシ樹脂においては熱膨張係数を小さくするために樹脂組成物中にフィラーを添加することが通常行われているが、フィラーの添加によって組成物の粘度が上昇するので、フィラーの添加量を増大させるためにはもとの硬化組成物の粘度を出来る限り低くすることが好ましい。このために、多官能性イソシアネート化合物で処理したアミン化合物／エポキシ化合物付加硬化剤として折角優れたさまざまな利点をもちながらも、それが1成分系硬化組成物においてはそれが十分に生かされるにはいたっていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは従来の技術における多官能性ポリイソシアネート化合物で処理したアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子がもつ課題を克服し、1成分系エポキシ樹脂硬化組成物の利点が十分に生かせる硬化剤を開発すべく鋭意研究を重ねて、本発明をなすにいたった。

【0009】 すなわち本発明は：従来技術における有機溶媒中でのアミン化合物とエポキシ化合物との付加反応に際して、有機溶媒にアミン化合物とエポキシ化合物は溶解する付加体は溶解しないものを選び、さらに適当な分散安定剤を共存させ、生成する球状付加体粒子を凝集させることなく安定に分散させることによって、比較的大型の制御されたサイズ、即ち直径が1 $\mu$ mを超え、30 $\mu$ m以下の球状アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子を得、これを液状エポキシ樹脂中に分散させてから多官能性ポリイソシアネート化合物で処理することによって潜在硬化剤マスターバッチを製造しようとするものである。ここで述べた球状アミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子については、特願平2-138176に詳細に開示されている。本発明のアミン化合物／エポキシ化合物付加体粒子は図1に示すように球状であるがゆえに、図2に示す従来法による破砕状粒子に比べて、粘度に対する寄与が格段に小さくなる。また直径が1 $\mu$ mを超える比較的大きなサイズの粒子を用いることにより粘度上昇に対する寄与を小さくすることができる。その

ために硬化剤マスターバッチは高濃度での製造が可能となるために、硬化組成物の配合においては、硬化対象エポキシ樹脂に対する稀釈効果が低減されるとともに、硬化組成物の粘度に対する寄与も小さくなり、配合設計の自由度が格段に改良される。

【0010】 以下本発明に関してさらに詳細に説明する。まず付加体原料としてのアミン化合物とエポキシ化合物であるが、これらは硬化剤としての付加体の性質を考慮して選択される。重要なのはアニオン重合硬化を推進する化学構造、融点、溶融状態で硬化対象となる配合エポキシ樹脂に対する優れた相溶性、速い硬化性および添加効果（少ない添加量での高い硬化反応性）である。ただしここでいう融点とは、通常の融点測定法における溶融開始温度と定義する。この目的に供されるアミン化合物としてはすべての種類が対象たりうるが、それに組み合わせるエポキシ化合物の種類による制約を受ける。なぜならば本発明においては、重合を避けて付加反応にとどめねばならないからである。1官能性エポキシ化合物に対してはすべての種類のアミン化合物を組み合わせることが可能であるが、多官能性エポキシ化合物に組み合わせうるのはエポキシ基との反応に寄与する活性水素を1個しかもたないアミン化合物だけとなる。いずれの場合においても活性水素をもたない3級アミノ基が含まれていることは一向に差し支えない。むしろ付加体の硬化反応に寄与するアミノ基濃度を高める。すなわち硬化剤としての添加効果を高めるうえにおいて、その存在は好ましい。

【0011】 多官能性エポキシ化合物に組み合わせうるアミン化合物の例を挙げれば、2-メチルイミダゾールや2, 4-ジメチルイミダゾールを代表とするイミダゾール化合物、N-メチルピペラジンやN-ヒドロキシエチルピペラジンを代表とするピペラジン化合物、アナバシンを代表とするアナバシン化合物、3, 5-ジメチルピラゾールを代表とするピラゾール化合物、テトラメチルグアニジンやプリンを代表とするプリン化合物、ピラゾールを代表とするピラゾール化合物、1, 2, 4-トリアゾールを代表とするトリアゾール化合物などである。

【0012】 もう一方の原料であるエポキシ化合物としてもすべての種類が対象たりうる。例を挙げれば1官能性化合物としてはn-ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、2官能性化合物としてはビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、3官能性化合物としてはトリグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルバラアミノフェノール、4官能性化合物としてはテトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、それ以上の官能基をもつ化合物としてはクレゾール

ノボラックポリグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルなどである。ただし組み合わせるアミン化合物の種類によって制約を受けることはアミン化合物について述べたと同様である。すなわち活性水素を1個しかもたないアミン化合物についてはすべての種類のエポキシ化合物の組み合わせが可能であるが、2個以上の活性水素をもつアミン化合物に組み合わせうるのは1官能性のエポキシ化合物だけである。

【0013】エポキシ化合物は、生成する付加体の融点と溶融状態での（硬化対象であるエポキシ樹脂に対する）相溶性を考慮して選ばれる。硬化対象となるエポキシ樹脂としては圧倒的な量がビスフェノールAジグリシジルエーテルで占められているから、付加体原料としてのエポキシ化合物としては、それに対する相溶性に優れかつコスト的にも有利なこの化合物が一般的に用いられる。エポキシ化合物において、エポキシ基の濃度はエポキシ当量で表わされる。エポキシ当量が低くなるほどエポキシ基濃度が高くなるが、付加体の3級アミノ基濃度を可及的に低下させないために、高いエポキシ基濃度が望ましい。したがってエポキシ化合物のエポキシ当量としては、できるかぎり小さいことが望まれる。通常は1,000以下、好ましくは500以下のエポキシ化合物が用いられる。

【0014】アミン化合物／エポキシ化合物付加体の融点は、アミン化合物とエポキシ樹脂の化学構造、ならびに付加の方式、付加体の構造およびアミン化合物に対するエポキシ樹脂の付加比率によって決定される。それらの適切な選択により、目的に応じて低融点から高融点の付加体を合成することが可能となる。融点が高くなるほど取り扱いやすくなるが、反対に配合物の硬化反応開始温度が高くなる。したがって硬化性からみれば融点は低いにこしたことはないが、取り扱い性、とくに夏期における取り扱いを考慮すると、最低50℃の融点を必要とする。

【0015】原料としてのアミン化合物とエポキシ化合物を溶解し、その付加生成体を粒子として沈殿させる溶媒の選択は重要である。一般的にいう物質はその極性が近似した溶媒に溶解する。溶媒の極性の高さは溶解度パラメーター（単位： $(\text{cal.}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）で表わされるが、この表示方法にしたがって一般的な溶解範囲を示せば、エポキシ化合物：8～11、アミン化合物：8以上、アミン化合物／エポキシ化合物付加体：11～16となる。したがって目的とする本発明の沈殿反応を実施するためには、溶解度パラメーターが8～11の溶媒が適当である。本発明の実施に用いられる溶媒の例を挙げれば、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸、*n*-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、セロソルブ、エチレングリコール

モノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、トルエン、*p*-キシレン、ベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ピリジンなどがある。単独あるいは2種以上の組み合わせで使用に供される。溶解度パラメーターが8～11の範囲外の溶媒であっても、2種以上の組み合わせで特定した範囲内の溶解度パラメーターに調節して使用に供することも可能である。ただし適合する溶媒の正確な溶解度パラメーターは当然アミン化合物とエポキシ化合物の化学構造によって多少異なるので、個々の場合に依じて厳密に選択することが肝要である。選択が厳密でないと、確かに沈殿反応は円滑に進行したとしても、溶媒に対する生成付加体の溶解度が高くて収率が低くなるということもありうる。

【0016】分散安定剤は、沈殿反応において析出する付加体粒子を安定に溶媒中に分散する。それが存在しないと、生成した付加体粒子が反応中に凝固して、目的とする球状粒子が得られなくなる。この目的に供される分散安定剤としては、生成した付加体と有機溶媒の両方に対してともに高い親和性をもつ両親媒性の高分子化合物が適する。化学構造的にはグラフト共重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体およびその他の重合体のいずれもが資格要件をそなえている。

【0017】グラフト共重合体の例を挙げれば：スチレンをグラフト共重合したメチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、メチルメタクリレート／2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、ポリ2-ヒドロキシメタクリレート、ポリ2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドおよびポリ4-ビニルエチルピリジウムブロミド、メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合したメチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、グリシジルメタクリレート／スチレン共重合体およびメチルメタクリレート／フルオロアルキルアクリレート共重合体、メタクリル酸をグラフト共重合したポリブタジエンおよびメチルメタクリレート／グリシジルメタクリレート共重合体、*N*-メチロールアクリルアミドをグラフト共重合したポリメチルメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、1,2-ヒドロキステアリン酸をグラフト共重合したポリメチルメタクリレート、エチルアクリレート／メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート／メタクリル酸共重合体およびスチレン／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレートをグラフト共重合したポリメチルメタクリレートならびにエチレンオキシドをグラフト共重合したポリ塩化ビニル、メチルメタクリレートをグラフト共重合したスチレン／グリシジルメタクリレートなどがある。

【0018】ブロック共重合体の例を挙げれば：ポリラウリルメタクリレート／ポリメタクリル酸ブロック共重合体、ポリスチレン／ポリメタクリル酸ブロック共重合体、ポリエチレンオキシド／ポリスチレン／ポリエチレンオキシドブロック共重合体およびポリ12-ヒドロキシステアリン酸／ポリエチレングリコール／ポリ12-ヒドロキシステアリン酸などがある。

【0019】またランダム共重合体の例を挙げれば：酢酸ビニル／ビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル／N-ビニルピロリドン共重合体、N-ビニルピロリドン／メチルメタクリレートなどがある。さらにその他の重合体の例としてはカチオン化したアミン変性ポリエステルなどが挙げられる。

【0020】分散安定剤の分子量が高くなるほど安定化効果は増大するが、限度をこえて分子量を高くすると、反対に凝集効果が次第に強くなるので逆効果となる。したがって本発明の目的に叶う分散安定剤の分子量としては1,000から200,000、好ましくは2,000から100,000の範囲が適する。分散安定剤としては上述のように多種類のものが存在するが、その効果は当然アミン化合物／エポキシ化合物の化学構造によって異なる。実用的には試行錯誤的な選択を必要とする。

【0021】選ばれた溶媒に選ばれたアミン化合物とエポキシ化合物を溶解し、さらに選ばれた分散安定剤を溶解して、攪拌しながら加熱すると、当初透明であった溶液は付加体の生成に伴って不透明になる。反応の進行に伴って系の不透明度はしだいに増し、分散液特有の白濁状を呈するようになる。反応率100%まで反応を進め、スプレードライヤーで噴霧乾燥すれば、目的とする球状の硬化剤粒子が得られる。

【0022】付加体粒子のサイズは原料の種類、反応条件および分散安定剤の種類と添加量によって決定される。これらの因子のうち決定的なのは分散安定剤の種類である。例えば2-メチルイミダゾールとビスフェノールAジグリシジルエーテルとのメチルイソブチルケトン中での沈殿反応において、スチレンまたはメチルメタクリレートをグラフト共重合したメチルアクリレート／メタクリル酸共重合体分散剤はミクロンサイズの粒子径を与えるのに対して、カチオン化したアミン変性ポリエステルはサブミクロンの微粒子を与える。次に大きな影響を及ぼすのは反応条件であり、一般的にいうと原料濃度、分散安定剤濃度、反応温度および反応率が高くなるほど、また攪拌速度が遅くなるほど生成する粒子は大きくなる。低粘度、高濃度硬化剤マスターバッチを目的とする本発明においては、直径1μmを超える比較的大きなサイズの粒子を用い、1μmを超え30μm以下の範囲の粒子サイズが好ましい。

【0023】硬化剤マスターバッチ分散媒として用いられる液状エポキシ樹脂にとって基本的に重要なのは、そ

れが含む水酸基と粘度である。水酸基はポリイソシアネートと反応して系の粘度を上昇させ、極端な場合にはゲル化にいたらしめる。したがってこの目的に供する液状エポキシ樹脂としては水酸基をまったく含まないかまたは含有してもその水準がきわめて低いことが要求される。また粘度はできるだけ低いことが望ましい。分散媒の粘度が低いほど高い濃度での付加体粒子の分散が可能になる。この基本的要件に加えて、配合するエポキシ樹脂と硬化剤の用途も考慮されるべきである。分散媒としてのエポキシ樹脂も硬化構造に組み入れられるのでこの配慮は当然のことである。高耐熱性配合の場合にはこの目的に叶った分散媒エポキシ樹脂が、低金属腐食性配合においては分解性塩素含有率の低い分散媒エポキシ樹脂が選ばれるべきである。

【0024】硬化剤マスターバッチは、液状エポキシ樹脂に分散した付加体粒子を多官能性イソシアネート化合物で処理することによって製造される。この目的に供される多官能性イソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートの1核体および多核体、水添メチレンジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート、ならびにそれらと他の活性水素含有化合物との付加反応で生成する多官能性イソシアネート化合物などである。これら多官能性イソシアネート化合物の付加体に対する添加量は硬化剤マスターバッチの貯蔵安定性と硬化反応性を支配する。同じ付加体粒子についていえば、添加量が多くなるほど貯蔵安定性は改良されるが、反対に硬化反応性は低下する。本発明における1~30μmの範囲の粒子に対しては、1~20%、好ましくは2~10%の範囲である。貯蔵安定性と硬化反応性の折衷点は粒子サイズによって異なる。粒子サイズが小さくなるほど、折衷点における多官能性イソシアネートの必要添加量は多くなる。

【0025】付加体粒子はまず分散媒液状エポキシ樹脂に均一に分散される。微細粒子は往々にして2次粒子を形成しているので、1次粒子としての分散のためには機械的分散処理を必要とする。具体的には、例えば3本ロールによる混練が挙げられる。次いで付加体粒子を分散したエポキシ樹脂は、攪拌下に硬化剤の融点以下に加熱される。所定の温度に達したところで、過度の温度上昇が起きない速度でポリイソシアネート化合物を添加し、加熱を続けながら付加体粒子の処理を行なう。反応時間の経過とともに系中のポリイソシアネート化合物濃度は低下する。イソシアネート基の完全な消失をもって反応

終了とする。この処理により付加体粒子表面にカプセル膜が形成されることは、すでに特願平2-163966で明らかにされている。以下実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 【0026】比較例1

温度計、還流冷却器およびステンレス鋼製プロベラー型攪拌装置をそなえた内容積3,000mlの丸底三つ口フラスコに、キシレン600gと2-メチルイミダゾール(2Mz)300gを仕込み、攪拌しながら120℃に加熱して、2Mzを完全に溶解させた。攪拌をつづけながら、300gのキシレンに680gのエポキシ当量186のビスフェノールAジグリシジルエーテル(BADGE)(油化シェル株式会社製、エピコート828)を溶解した溶液を、温度を120℃に保ちながら90分間にわたって添加した。生成した付加体はキシレンに不溶のために、反応の進行に伴って粘ちような鉛状体として析出した。さらに2時間にわたって反応を続け、通常用いられるエポキシ基の分析法により、反応率が98%以上に到達したことを確認してから、温度を室温まで下げた。

【0027】攪拌を停止し、上層のキシレンを傾斜法で除去してから、フラスコの内容物を140℃に加熱し、残留キシレンを10mmHgの減圧下で留去した。次いで溶解している付加体を浅皿に流し込み、冷却して赤褐色の付加体塊を得た。これをジェットミルで繰り返し粉碎し、最後に分級してストークス径で2.9μmの粒子を得た。なおストーク径は、粉碎粒子を、卓上型超音波洗浄機(井内盛栄堂製、SINPAR VS-100II)を用いてシクロヘキサン中に分散してから、超遠心式自動粒度分布測定装置(堀場製作所製、CAPA-700型)で測定した。粒子形状を図2に電子顕微鏡写真で示す。

【0028】こうして製造した破碎状付加体粒子200gをエポキシ当量173のほとんど水酸基を含まないBADGE(ダウケミカル社製DER332)300gに加え、簡単に粗練してから3本ロールミルを3回通して完全に分散した。分散液250gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。この温度を保ちながら、約1時間にわたって4gのメチレンジフェニルジイソシアネートのホルマリン縮合体(ポリMDI)(日本ポリウレタン工業株式会社製、ミリオネートMR-300)を添加し、同温度を保ちながら2時間加熱してから冷却して、硬化剤マスターバッチを調製した。島津製作所製FTIR分析計を用いての測定によれば、未反応のポリMDIはほとんど残存していなかった。こうして製造された硬化剤マスターバッチの性質を表1に示す。初期粘度はブルックフィールド粘度計による測定結果であり、安定貯蔵期間はゲル化するまでの期間である。

【0029】次に調製した硬化剤マスターバッチの硬化

剤としての性質を調べるために、エピコート828に対して、付加体基準でエピコート828に対して10%(10phr)となるように硬化剤マスターバッチを配合して硬化組成物とした。この硬化組成物について、初期粘度、硬化速度の目安としてのゲル化時間(ストロークキュア法による測定)および安定貯蔵期間を測定した。結果を表1に示す。さらに硬化組成物の一部を100℃で1時間、次いで150℃で3時間加熱硬化して硬化体を作成し、そのガラス転移温度(Tg)、引張り特性および吸水率を測定した。測定方法は以下の通りである。Tg:示差熱分析計による測定、引張り特性:JISK7113に基づく測定、吸水率:直径39mm、厚さ4mmの試料を100℃の水に6時間浸漬した後、その重量増加率を測定。結果を表1に示す。

#### 【0030】比較例2

比較例1と同様に製造された2Mz/エピコート828付加体をジェットミルで粉碎して、ストークス径で9.8μmの粒子を得、これを比較例1と同様にして、DER332マスターバッチとした。ただし、処理に使用したポリMDIの量だけは異なり、付加体粒子基準で2%であった。この硬化剤マスターバッチの性質、および比較例1と同様にして調製した硬化組成物の性質ならびに硬化体の性質は表1に示す。

#### 【0031】実施例1

温度計、還流冷却器およびガラス製半月型攪拌装置を備えた内容積5,000mlの丸底三つ口フラスコに、2,805gのメチルイソブチルケトン(MIBK)を仕込み、これに150gの2Mzと分散安定剤としてメチルメタクリレートグラフト共重合したスチレン/グリシジルメタクリレート(東亜合成株式会社製、レゼタGP300)24.3gとメチルメタクリレートグラフト共重合したメチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体の32.3%MIBK溶液(東亜合成株式会社製、レゼタGP101S)150.5gを加えてから、温度を70℃に上げて完全に溶解した。ついでエピコート828の50%溶液672.9gを加え、内容物を400rpmの速度で攪拌しながら、70℃で9時間反応させた。当初ごく薄く濁った反応液は、反応時間が経過するにつれて、次第に乳白色、不透明な液に変化し、反応終期においてはクリーム色を帯びた乳白色液となった。

【0032】70℃で9時間の反応で反応率100%に達したら、室温に冷却し、スプレードライヤー(ヤマト科学株式会社製有機溶剤系用スプレードライヤー、GS-31型)で噴霧乾燥して、乾燥硬化剤粒子を回収した。噴霧乾燥の条件は、つぎの通りであった。

【0033】噴霧ノズル径: 0.4mm  
乾燥チャンバー入口温度: 110℃  
乾燥チャンバー出口温度: 75℃  
熱風流量: 0.53m<sup>3</sup>/min.



11

噴霧圧力: 1.0 kg/cm<sup>2</sup>

送液速度: 7.9 g/min.

コンデンサー出口温度: 12℃

この噴射乾燥により、ほぼ理論量の乾燥粒子が回収された。硬化剤粒子の平均サイズは比較例1で述べた方法で測定した結果、1.1 μmであった。また回収されたMIBKの回収率は98.8%であった。このMIBKは分析に供したが、原料は一切検出されなかった。

【0034】こうして調製された付加体粒子200gを300gのDER332に加え、簡単に粗練してから3本ロールミルを通して完全に分散した。比較例1および2の粉砕状付加体粒子の場合には、完全分散にロールミル3回パスを必要としたが、本実施例の球状付加体粒子の場合には、1回パスで完全分散状態に達した。分散液250gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。この温度を保ちながら、約1時間にわたって15gのメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)のホルマリン縮合体(日本ポリウレタン製、ミリオネートMR-100)を加え、6時間加熱して、添加したポリMDIを完全に反応させた。この硬化剤マスターバッチの性質を表1に示す。

【0035】調製した硬化剤マスターバッチを付加体を基準にして10phrとなるようにエビコート828に配合して硬化組成物とし、比較例1と同様にして、硬化組成物の性質ならびに硬化体の性質を調べた。結果を表1に比較例と対比して示す。

#### 【0036】実施例2

温度計、還流冷却器およびガラス製半月型攪拌装置を備えた内容積5,000mlの丸底三つ口フラスコに、3,390gのMIBKを仕込み、これに140gの2Mzと分散安定剤として22.7gのレゼダGP-300を加えてから、温度を70℃に上げて完全に溶解した。ついで628gのエビコート828の50%MIBK溶液を加え、内容物を400rpmの速度で攪拌しながら、70℃で9時間反応させ、反応率を100%まで到達させた。こうして調製した付加体分散液を実施例1と同じ条件で噴霧乾燥して乾燥粒子を得た。得られた球状粒子の平均直径は2.8 μmであった。粒子形状を図1に電子顕微鏡写真で示す。

【0037】付加体粒子200gを実施例1と同じ操作で300gのDER332に分散し、その250gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。この温度を保ちながら、約1時間にわたって4gのミリオネートMR-300を添加し、同温度を保ちながら4時間攪拌加熱して、添加したポリMDIを完全に反応させた。この硬化剤マスターバッチの性質を比較例および実施例と対比して表1に示す。

【0038】次に実施例1で述べたと同じ方法で10phrの硬化剤マスターバッチをエビコート828に配合して硬化組成物とし、硬化組成物としての性質ならびに

12

硬化体の性質を調べた。結果を表1で、比較例および他の実施例と比較する。

#### 【0039】実施例3

温度計、還流冷却器およびガラス製半月型攪拌装置を備えた内容積5,000mlの丸底三つ口フラスコに、2,805gのMIBKを仕込み、これに150gの2Mzと分散安定剤として24.3gのレゼダGP-300と153.8のレゼダGP-102Sを加えてから、温度を70℃に上げて完全に溶解した。ついでエビコート828の50%溶液673gを加え、内容物を250rpmの速度で攪拌しながら、70℃で9時間反応させ、反応率を100%まで到達させた。こうして調整した付加体分散液を実施例1と同じ条件で噴霧乾燥して、乾燥粒子を得た。平均粒子径は9.9 μmであった。

【0040】付加体粒子200gを実施例1と同じ操作で300gのDER332に分散し、その250gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。この温度を保ちながら、約1時間にわたって2gのミリオネートMR-300を添加し、同温度を保ちながら4時間攪拌加熱して、添加したポリMDIを完全に反応させた。硬化剤マスターバッチの性質を表1で比較例および他の実施例と比較する。

【0041】次に実施例1で述べたと同じ方法で10phrの硬化剤マスターバッチをエビコート828に配合して硬化組成物とし、硬化組成物としての性質ならびに硬化体の性質を調べた。結果を表1で、比較例および他の実施例と比較する。

#### 【0042】実施例4

温度計、還流冷却器およびガラス製半月型攪拌装置を備えた内容積5,000mlの丸底三つ口フラスコに、2,940mlのMIBKを仕込み、これに190.4gのN-メチルピペラジン(N-MP)と27gのレゼダGP-300を加えてから、温度を70℃に上げて完全に溶解した。ついでエビコート828の50%MIBK溶液700gを加え、内容物を250rpmの速度で攪拌しながら、70℃で20時間反応させ、反応率を100%まで到達させた。こうして調整した付加体分散液を実施例1と同じ条件で噴霧乾燥して、球状乾燥粒子を得た。平均粒子径は2.7 μmであった。

【0043】付加体粒子200gを実施例1と同じ操作で300gのDER332に分散し、その250gを加熱可能な攪拌装置付き反応器に移し、攪拌しながら60℃に加熱した。この温度を保ちながら、約1時間にわたって4gのミリオネートMR-300を添加し、同温度を保ちながら4時間攪拌加熱して、添加したポリMDIを完全に反応させた。硬化剤マスターバッチの性質を表1で比較例および他の実施例と比較する。

【0044】次に実施例1で述べたと同じ方法で10phrの硬化剤マスターバッチをエビコート828に配合して硬化組成物とし、硬化組成物としての性質ならびに

硬化体の性質を調べた。結果を表1で、比較例および他の実施例と比較する。

【0045】表1において従来の粉砕法で製造される本発明の沈殿法で製造される球状付加体からの硬化剤マスターバッチ、これを配合した硬化組成物ならびに硬化体の性質を比較してある。ここではとくに付加体の粒子サイズに着目してかなり広くその範囲を変化させているが、これは粒子サイズが粘度と硬化性に大きく影響するからである。表1の結果によれば：

(1) 付加体の粒子サイズを同じくすれば、同じ条件での多官能性ポリイソシアネート処理で、従来法の粉砕状付加体粒子と本発明の球状付加体粒子は、ほぼ同じ硬化性（ゲル化時間からみた）と貯蔵安定性を与える。

【0046】(2) 付加体の粒子サイズが異なれば、粒子サイズが小さいほうが硬化性に優れるが、硬化剤マスターバッチおよび硬化組成物の粘度は高くなる。

【0047】(3) 付加体の粒子サイズが小さいほうが、多少優れた性質の硬化体を与える。しかし付加体粒

子形状による違いはほとんど見られない。

【0048】従来法による付加体粒子と本発明による付加体粒子を比較した場合、硬化剤マスターバッチおよび硬化組成物において、本発明は以下の点において従来法にまさる。

【0049】(1) 硬化剤マスターバッチの製造において、分散媒エポキシ樹脂に対する分散が容易。従来法の付加体粒子では完全分散に3回パスを必要とするが、本発明の付加体粒子の場合には、1回パスで完全分散に達する。

【0050】(2) 近似する粒子サイズの付加体粒子で比較すると、調整される硬化剤マスターバッチの粘度は本発明の付加体粒子のもののほうがはるかに低い。

【0051】(3) 近似する粒子サイズの付加体粒子で比較すると、調整される硬化組成物の粘度は本発明の付加体粒子のもののほうがはるかに低い。

【0052】

【表1】



表 1

性 状	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
<u>マスターバッチ</u>						
	2Ht/					N-MP/
付加体組成	エポ-1828	同左	同左	同左	同左	エポ-1828
粒子形状	破砕状	破砕状	球状	球状	球状	球状
粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	2.9	9.8	1.1	2.8	9.9	2.7
分散に要する3本						
ロールミル通過回数	3	3	1	1	1	1
粘度 (1000cps, 20°C)	584	425	283	231	188	226
安定貯蔵期間						
(日, 20°C)	350	360 日	240	350	360 日	360 日
<u>硬化組成物</u>						
粘度 (1000cps, 20°C)	56	48	35	24	20	23
ゲル化時間 (sec)						
120°C	111	124	99	104	114	138
140°C	55	63	50	53	56	84
安定貯蔵期間						
(日, 20°C)	168	360 日	217	175	360 日	360 日
<u>硬化体</u>						
	赤褐色					淡黄色
外 観	半透明	同左	同左	同左	同左	透明
T <sub>g</sub> (°C)	152	150	158	153	151	145
引張り特性						
強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	522	532	570	526	541	508
伸び (%)	2.3	3.1	5.8	3.6	2.4	8.8
沸騰水中での吸水率						
(%, 6時間浸漬)	0.8	0.9	0.7	0.7	0.8	0.8

## 【0053】

【発明の効果】沈殿反応で製造される粒子直径が1~30 $\mu\text{m}$ の球状アミン化合物/エポキシ化合物付加体粒子を、ほとんど水酸基を含まないエポキシ樹脂中に分散させ、付加体粒子100重量部に対して2から20重量部の多官能性イソシアネート化合物で処理することにより、従来の方法で製造される破砕状付加体粒子に比べて、はるかに簡単に、しかも粘度の低い硬化剤マスターバッチを製造することができる。したがって粘度を同じくすれば、高濃度のマスターバッチの製造が可能にな

る。かくして製造されたマスターバッチは、エポキシ樹脂に配合して、破砕状付加体粒子からのそれに比べてかなり粘度の低い硬化組成物を与える。このことは顔料を配合すれば、同じ粘度ならばより多くの顔料配合を約束する。かくしてこの高顔料配合は、コストの低減に役立つばかりでなく、無機フィラー配合組成物においては硬化収縮の低減に、導電性フィラー配合組成物においては電気伝導性の改良に役立つ。

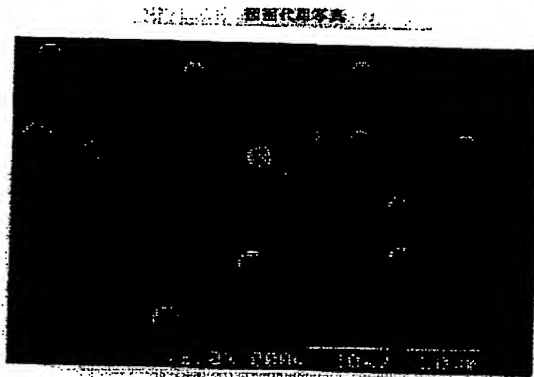
【0054】この特性を生かして本発明の球状硬化剤粒子は広い分野に1成分エポキシ樹脂硬化組成物の提供を

(10)

17

可能にする。例を挙げれば、構造接着剤分野：車両組立用接着剤、光学機械組立用接着剤、電子・電気機器組立用接着剤など、塗料分野：粉体塗料、焼付け塗料など、電子分野：プリント配線基板ガラスクロス含浸材、ICチップ封止材、導電性塗料、ソルダーレジスト、ダイボンディング用接着剤、プリント基板接着剤、導電性接着剤など、電気分野：電気絶縁材料、コイル含浸材、パッ

【図1】



18

特開平4-320416

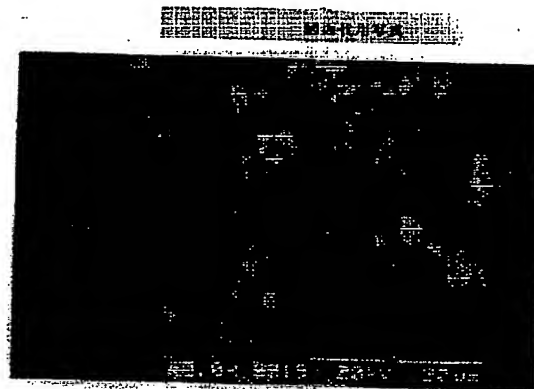
テリーケース接着剤、テープヘッド接着剤など。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の沈殿反応法で製造された付加体粒子の構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】粉碎により微細粒子化された付加体粒子の構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】



BEST AVAILABLE COPY